

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXI.

VIII. *Ueber das Dickflüssigwerden des geschmolzenen Schwefels; von J. Osann.*

Es ist eine bekannte und oft beschriebene Thatsache, dass der geschmolzene Schwefel bei fortgesetzter Erhitzung dickflüssig und zähe wird, und beim Erkalten in den Zustand der Dünnsflüssigkeit übergeht, in welchem er eine Zeitlang verbleibt, bevor er erstarrt. Diese Erscheinung scheint mit unserer Wärmelehre nicht in Einklang gebracht werden zu können, da eine Flüssigkeit, bei erhöhter Temperatur, durch die Ausdehnung dünnflüssiger, und bei erniedrigter dickflüssiger werden müfste. Dieselbe Erscheinung zeigen auch einige Salzaufösungen<sup>1</sup>). Von diesen habe ich in einigen Aufsätzen, welche schon vor mehreren Jahren in diesen Annalen und in Kastner's Archiv bekannt gemacht worden sind, gezeigt, dass die Ursache ihres Gerinnens in der Wärme und Flüssigwerdens in der Kälte, in einer durch die Temperatur veränderten chemischen Verwandtschaft ihrer Bestandtheile zu setzen ist, welche eine Zersetzung der Flüssigkeit zu Folge hat. Es bleibt also nur noch der Schwefel als Ausnahme übrig. Aber auch diese Ausnahme verliert als Einwendung gegen die bisherige Theorie der Wärme dadurch, dass die Einfachheit des Schwefels nicht als absolut anzunehmen ist. Ich meine hiermit nicht, dass man die Zusammengesetztheit desselben für wahrscheinlicher halten solle, als die anderer Körper, sondern dass man von ihr nicht als von etwas Unumstößlichen ausgehen könne.

1) In neuester Zeit hat auch Savart beobachtet, dass das Wasser ein *Maximum* und ein *Minimum* der Klebrigkeit besitzt. S. diese Annal. Bd. XXIX. S. 361. P.

Es ist jedoch nicht nöthig, auf diese Weise die gegenwärtige Wärmelehre gegen diese einzige Ausnahme in Schutz zu nehmen. Noch innerhalb des Gebietes der Physik finden sich Gründe, welche uns diese Erscheinung als Ausnahme verschwinden lassen. Soll nämlich diese Erscheinung wirklich im Widerspruch mit dem Gesetz der Ausdehnung der Körper durch die Wärme seyn, so muß gezeigt werden, daß das Dickflüssigwerden des geschmolzenen Schwefels wirklich die Folge einer Zusammenziehung des flüssigen Schwefels bei erhöhter Temperatur ist. Dies ist es aber gerade, was nicht statt findet. Nimmt man eine an einem Ende zugeschmolzene Glaskrüppe, bringt hierin Schwefel und setzt ihn, nachdem er geschmolzen ist, einer zunehmenden Temperatur aus, so sieht man deutlich, daß er sich fortwährend ausdehnt, und beim Dickflüssigwerden das Maximum seiner Ausdehnung erreicht. Ebenso gewahrt man ein Zusammenziehen beim Erkalten. Um diese Beobachtung in die Form eines Versuchs zu bringen, verfuhr ich folgendermaßen.

Es wurde eine an einem Ende verschlossene Glaskrüppe von 1" Durchmesser und 8" Höhe in einen mit Sand gefülltem Platintiegel gesteckt, so daß die Hälfte davon bedeckt war. In dieser wurde Schwefel zum Schmelzen gebracht, und in den flüssigen Schwefel ein zu diesem Versuch eingerichtetes Aräometer von Glas, von der gewöhnlichen Form, dessen oberer Theil in einem Glascylinder besteht, eingelassen. Mit dem Erhitzen des Schwefels wurde fortgefahrene, bis das Aräometer, welches fortwährend sank, seinen Stand nicht mehr veränderte. Der Schwefel war braun und dickflüssig, und es zeigten sich in ihm Blasen, welche als Beweis dienen können, daß er zu sieden anfing. Es wurde jetzt gemessen, um wieviel der Glascylinder des Aräometers über den Rand der Glaskrüppe hervorragte. Hierauf wurde die Glaskrüppe aus dem Sande genommen, und aufrecht

zum Erkalten hingestellt. In dem Maafse, als er jetzt erkaltete und dünnflüssiger wurde, stieg das Aräometer. Als der geschmolzene Schwefel am Boden der Röhre zu erstarren anfing, wurde der nunmehrige Abstand der Spitze des Aräometers von dem Rande der Röhre gemessen, und somit das Verhältniss der Dichtigkeiten gefunden. Zwei Versuche gaben folgende Resultate:

1) der Stand des Aräometers über dem äusseren Rand der Glasröhre im Zustande des Maximums der Dickflüssigkeit des Schwefels war 2" 10",5, und nach dem Erkalten 3" 7",5, Zahlen, welche einem Verhältnisse von 27 : 34 entsprechen.

2) Stand des Aräometers vor dem Erkalten 2" 3", und nach dem Erkalten 3" 1",5, entsprechend einem Verhältnisse von 27 : 37,5.

Von diesen zwei Versuchen halte ich den letzten für den gelungneren. Die stattgefundene Differenz zwischen beiden Versuchen hat darin seinen Grund, dass bei der grossen Zähigkeit des dickflüssigen Schwefels das Steigen und Fallen des Aräometers bei weitem schwieriger vor sich geht, als es bei andern Flüssigkeiten der Fall ist.

Aus diesen Versuchen geht nun unläugbar hervor, dass die dickflüssige Beschaffenheit des geschmolzenen Schwefels, oder das sogenannte Erstarren desselben, nicht von einer Contraction durch die Wärme abzuleiten ist. Es geht ferner daraus hervor, dass Zähigkeit und Dichtigkeit einer Flüssigkeit in keinem unmittelbaren Verhältnisse zu einander stehen, wie dies auch bei andern Flüssigkeiten leicht nachweisbar ist. Es fällt daher diese einzige noch vorhandene Ausnahme hier weg, wobei ich noch bemerke, dass das Gerinnen des Eiweisses nicht hieher zu rechnen ist, weil beim Erkalten desselben kein Wiederflüssigwerden statt findet.

Um das Eigengewicht des geschmolzenen Schwefels in diesen zwei Zuständen zu bestimmen, verfuhr ich folgendermaßen: Es wurde das Gewicht des Aräometers

genommen, und zu 19,27 Grmm. gefunden. Hierauf wurde in eine Cubikcentimeterröhre Wasser gegossen. Das Volum desselben betrug 155 C. C. Es wurde jetzt das Aräometer soweit eingelassen, daß sein Stand dem entsprach, welchen es im dickflüssigen Schwefel eingenommen hatte. Das Wasser war hierdurch auf 166 gestiegen. Als dasselbe so weit gehoben ward, daß sein nunmehriger Stand dem entsprach, welchen es im dünnflüssigen Schwefel eingenommen hatte, gab es die Wasserhöhe zu 165 C. C. Demnach beträgt das Volumen des durch das Aräometer verdrängten geschmolzenen Schwefels im dickflüssigen Zustande 11, im dünnflüssigen 10 C. C. Und hiernach ist das Eigengewicht des geschmolzenen Schwefels in ersterem Zustande 1,751, im letztern 1,927. Diese Angabe weicht wenig von denen des Eigengewichts des festen Schwefels ab, welche zwischen 1,98 und 2,00 liegen. Es war dies zu erwarten, da diese Bestimmung für den Moment gilt, bei welchem der Schwefel zu erstarren anfängt. Zugleich geht daraus hervor, daß beim Erstarren keine einigermassen beträchtliche Ausdehnung des Schwefels statt findet.

Die früher von mir untersuchten gerinnenden Flüssigkeiten gewinnen jetzt nach der Entdeckung der Isomerie ein neues Interesse, da sie offenbar schöne Beispiele von durch Wärme bewirkten metamerischen Modificationen abgeben. Von ihnen dürfte besonders die Verbindung von weinsteinsaurem Kalk mit Natron oder Kali hervorzuheben seyn. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung ein basisches Salz, bestehend aus 1 At. Weinsteinsäure, 1 At. Kalk und 1 At. Kali oder 1 At. Natron. Bei einer Temperatur, welche zwischen 70 bis 80° R. liegt, wird sie zersetzt. Das Alkali hat jetzt eine grösere Verwandtschaft zur Weinsteinsäure, und entzieht dem weinsteinsauren Kalk 2 At. Weinsteinsäure, wodurch basischer weinsteinsaurer Kalk, bestehend aus 1 At. Säure und 3 At. Kalk, ausgeschieden

wird. In der Ausscheidung dieses Salzes, welches eine sehr voluminöse Masse ausmacht, besteht das Gerinnen. Beim Erkalten treten die früheren Verwandtschaftskräfte wieder ein, es entsteht einfacher weinsteinsaurer Kalk, welcher sich nun wieder in dem Kali oder Natron auflöst. Drückt man durch  $W$  ein Atom Weinstinsäure aus, so lässt sich die Erscheinung des Gerinnens durch die Formel darstellen:

$$3 W \dot{C} a \dot{K} = W \dot{C} a^3 + W^2 \dot{K}^3.$$


---

**IX. Ueber einige Erscheinungen bei der Bewegung von Flüssigkeiten; beobachtet von Hrn. E. F. Thayer.**

---

Der Verfasser, weiland Zögling der polytechnischen Schule in Paris, hat Flüssigkeiten in verschiedene Bewegungen versetzt, und dabei Erscheinungen beobachtet, die mit der bisherigen Theorie im Widerspruch stehen. Er glaubt, dass man diese in zwei Punkten modifizieren müsse, nämlich: 1) durch Hinzuziehung neuer mechanischer Betrachtungen beim Studium der hydrostatischen und hydrodynamischen Gesetze, und 2) durch Einführung eines neuen rein chemischen Elements, welches bisher in dieser Theorie vernachlässigt ward: der verschiedenen Natur der Flüssigkeiten. Die von Hrn. Thayer beobachteten Erscheinungen beziehen sich auf zwei Arten von Bewegungen, auf die Pendelbewegung und die Rotationsbewegung um die Axe des Gefäßes, eines Cylinders mit kreisrunder Grundfläche.

1) *Erscheinungen bei der Pendelbewegung.* — Sind zwei Flüssigkeiten über einander gelagert in einem Gefäße, dem man eine Pendelbewegung giebt, so bemerkt man, dass die Oberfläche, in Bezug auf das Gefäß, beinahe fest und gegen den Radius des Pendels senkrecht

bleibt, das aber die Trennungsfläche beider Flüssigkeiten keineswegs der Oberfläche parallel bleibt, sondern eine sehr merkliche Oscillationsbewegung annimmt. Sie neigt sich, in Bezug auf die Oberfläche, so dass die Schicht der oberen Flüssigkeit abwechselnd an der einen Seite des Gefäßes dünn, und an der andern dick wird. So lange die Pendeloscillation langsam ist und wenig Amplitude hat, bleibt diese Trennungsfläche beinahe eben; so wie aber diese Bewegung rasch wird, und eine grosse Amplitude erreicht, sieht man sie eine krumme Gestalt annehmen, die sowohl mit der Natur der Flüssigkeiten als auch mit deren respectiven Dichtigkeiten und Mengen variiert.

Die Bewegung der Trennungsfläche geschieht nicht immer in demselben Sinne. Ist die Oscillation klein und die Bewegung langsam, so sieht man die Trennungsfläche an der Seite, wohin das Pendel geht, sich der Oberfläche nähern. So erreicht die obere Schicht das Minimum ihrer Dicke an der linken Seite, sobald das Gefäß an der linken Gränze seiner Oscillation angelangt ist, und umgekehrt an der rechten Seite, wenn dieses die rechte Gränze erreicht.

Wenn aber die Oscillation an Amplitude und Schnelligkeit zunimmt, tritt das Minimum der Dicke der oberen Schicht später ein. Dann findet dies Minimum nicht mehr an der Gränze der Oscillation statt, sondern etwas später, wenn das Gefäß schon wieder rückgängig geworden ist. Zuletzt stellt es sich erst im Momente ein, wenn das Gefäß an der entgegengesetzten Gränze seiner Oscillation angelangt ist. Wenn demnach die Bewegung sehr rasch ist, senkt sich die obere Flüssigkeit auf der Seite, wohin das Pendel geht, während, wenn die Bewegung langsam geschieht, die untere Flüssigkeit an dieser Seite steigt.

Ist die Oscillation sehr groß, so verlässt die leichtere Flüssigkeit zum Theil die Oberfläche, und wird da-

selbst durch die schwerere ersetzt. Erreicht das Pendel gar die oberhalb des Centrums liegende Vertikale, so befindet sich die schwerere Flüssigkeit gänzlich an der Oberfläche, und die leichtere Flüssigkeit am Boden des Gefäßes. Steigt das Pendel an der andern Seite herab, so nehmen die Flüssigkeiten, indem sie ihre Bewegung fortsetzen, allmälig ihre ursprünglichen Orte wieder ein. Bei diesem vollständigen Umlauf bleibt die Oberfläche fest, so dass die Flüssigkeiten, indem sie übereinander hinwieggleiten, sich in einem verschlossenen Gefäse zu befinden scheinen.

Wenn drei und mehr Flüssigkeiten übereinander gelagert sind, so sieht man die Trennungsflächen sich nach denselben Regeln, wie bei zwei Flüssigkeiten, bewegen; so dass sie einander fast parallel bleiben. Ist indes die Bewegung sehr rasch, so berühren sie einander bisweilen zuletzt an der Seite, und man sieht die Flüssigkeiten, welche durch eine dazwischen liegende Schicht getrennt waren, in einander fließen.

Wenn eine einzige Flüssigkeit oscillirt, giebt es in ihrem Innern analoge Ströme, wie die, welche sich bei mehreren Flüssigkeiten durch die Bewegungen der Trennungsflächen kund geben. Der obere Theil der Flüssigkeit bewegt sich im gleichen Sinne mit dem Pendel, der untere Theil dagegen im entgegengesetzten. Dies sieht man, wenn man leichte, schwebend bleibende Körper in die Flüssigkeit schüttet.

2) *Erscheinungen bei der Rotationsbewegung.* — Wenn man ein Gefäss, das übereinander liegende Flüssigkeiten enthält, sich um seine Axe drehen lässt, nimmt die Oberfläche immer eine concave Gestalt an; allein die Krümmung derselben variiert mit der Natur der Flüssigkeiten.

Was die Trennungsflächen betrifft, so sind sie zuweilen concav, zuweilen convex. Die Gestalt, welche sie annehmen, hängt nicht bloß von den respectiven Dich-

tigkeiten und Mengen der Flüssigkeiten ab, sondern auch von deren Natur. Wenn die Bewegung an Schnelligkeit zunimmt, geht die Convexität auch in Concavität über.

Beispiele: Oel auf Wein oder Wasser gebracht, giebt eine convexe Trennungsfläche. Diese Fläche tangirt zuletzt die Oberfläche, welche concav ist, und darauf schneidet sie letztere, so dass das Oel nur einen Ring bildet, und der Wein die Mitte der Oberfläche einnimmt. Wird die Bewegung außerordentlich gros, so geht die Trennungsfläche zuletzt aus dem Convexen in das Concave über, und die Oberfläche, die ihrerseits auch sehr concav ist, besteht nur aus Oel.

Terpenthinöl auf Wein gebracht, giebt bei der Pendelbewegung eine ungemein unruhige Trennungsfläche. Bei der Rotationsbewegung beugt sich die Oberfläche wie die Trennungsfläche nur sehr schwierig. Ist die Bewegung langsam und die Menge des Oels gering, so erhält man eine schwache Convexität, welche, so wie die Rotation rascher wird, gleichfalls in eine, obwohl schwache Concavität übergeht.

Oel, gegossen auf wässrigen Weingeist (*mélange alcoolique*), von dem es in der Dichtigkeit nur außerordentlich wenig abwich, giebt eine starke Convexität. Ist der Dichtigkeitsunterschied auch noch sehr klein, aber von entgegengesetzter Art, so dass das Oel sich unter dem Weingeist befindet, so erhält man eine starke Concavität.

Als Oel und Weingeist, von gleicher Dichte genommen, und nacheinander in gleicher Menge unter eine gleich dicke Schicht von Terpenthinöl gebracht wurden, gab, bei durchaus gleicher Rotationsbewegung, in beiden Fällen das Oel eine sehr starke, und der Weingeist eine sehr schwache Concavität. Und dennoch gab es in diesen beiden Fällen keinen andern Unterschied, als den

von der Natur und gegenseitigen Affinität der Flüssigkeiten abhängen.

Schichtet man drei Flüssigkeiten übereinander, so behalten die Trennungsflächen die Gestalten, welche sie bei zwei Flüssigkeiten angenommen hatten. Sind z. B. Alcohol, Oel und Wasser aufeinander gelagert, so hat das Oel oben eine concave und unten eine convexe Oberfläche, und diese Flächen nähern sich, wenn die Rotationsbewegung schneller wird, so dass dann Alcohol und Wasser einander berühren, und nur durch ein Oelhäutchen getrennt sind. Fügt man noch Terpenthinöl hinzu, so bleiben die Trennungsflächen der drei vorhergenannten Flüssigkeiten fast unverändert; die zwischen dem Alcohol und dem Terpenthinöl ist concav, und wird es bei erhöhter Rotationsgeschwindigkeit in dem Grade, dass sie die Mitte der unteren Trennungsfläche zwischen dem Alcohol und dem Olivenöl, folglich auch die, diese letztere tangirende Scheidefläche zwischen dem Alcohol und Wasser berührt.

Es bleiben nun noch, setzt Hr. Thayer hinzu, die Erscheinungen zu untersuchen, welche übereinander gelagerte Flüssigkeiten bei andern Bewegungen, unter andern bei Fortbewegungen in geraden und krummen Linien annehmen. Man muss dann bei allen diesen Bewegungen die verschiedenen Gestalten der Oberflächen und Trennungsflächen, in Bezug auf die bei jedem Versuche stattfindenden Umstände, mit Genauigkeit bestimmen. Der Verfasser hat sich vorgenommen, der Pariser Academie späterhin die Früchte seiner ferneren Untersuchungen vorzulegen. Als Commissäre zum Bericht für die gegenwärtige Arbeit sind ernannt: die HH. Gay-Lussac, Dulong und Hachette (*L'Institut* No. 21. p. 179).

**X. Ueber den analytischen Ausdruck für die Spannkraft des Wasserdampfs. Aus einem Briefe des Hrn. Biot an die Pariser Academie vom 28sten October 1833.**

Es ist mir gelungen, die Spannkraft des Wasserdampfs durch eine sehr einfache Formel auszudrücken, welche die Variationen dieser Kraft von  $-20^{\circ}\text{C.}$  bis  $+220^{\circ}\text{C.}$ , d. h. innerhalb des ganzen Temperatur-Intervalls, das die bisherigen Versuche umfassen, mit eben der Genauigkeit, wie die Beobachtung es gethan, darstellt.

Dieser Ausdruck bezieht sich auf den Logarithmen der Spannkraft und weicht ab von allen bisherigen, besonders für eingeschränktere Temperatur-Intervalle versuchten. Er ist analog den analytischen Ausdrücken, welche die Transmission der Wärme durch feste Körper vorstellen, nur spielt bier die Temperatur die Rolle wie dort die Transmissionszeit. Er verändert seine Form nicht, wenn man den Anfangspunkt auf diesen oder jenen Punkt der Thermometerskale verlegt. Dadurch und durch seine erstaunliche Uebereinstimmung mit den Versuchen, scheint er mir alle Kennzeichen eines physischen Gesetzes zu haben.

Er schliesst vier Constanten ein, welche ich folgendermassen bestimmt habe.

Ich nehme von Hrn. Gay-Lussac's Beobachtungen die bei  $-20^{\circ}\text{C.}$  und die bei  $+40^{\circ}\text{C.}$ , und ver-einige damit zwei Beobachtungen der Hrn. Arago und Dulong, eine bei  $160^{\circ}$  und die andere bei  $220^{\circ}\text{C.}$  des Luftthermometers, denn das Gesetz würde seine ganze Einfachheit verlieren, wenn man darin die Unregelmässigkeiten des Quecksilberthermometers einführen wollte <sup>1)</sup>.

1) Um mir diese Beobachtungen genau für den angegebenen Punkt

Ich verweile bei diesem Genauigkeitsdetail, weil es geeignet ist, die Folgerungen aus der Formel für einen sogleich anzugebenden Punkt von grosser physikalischer Wichtigkeit sicherer zu machen.

Bei Ausdrücken von der Form, welche ich angewandt habe, hängt die Bestimmung der Constanten bekanntlich von der Lösung einer numerischen Gleichung ab, deren Grad halb so gross ist, als die Zahl dieser Constanten. Allein ich habe bei dieser Operation einen neuen Weg eingeschlagen, welcher, indem er den successiven Einfluss der Data, denen man die Formel anpasst, unter einem sehr einfachen Gesichtspunkt darstellt, einzusehen und im Fortgang der Rechnung gewissermassen abzulesen erlaubt, welchen Grad von Fixität die Resultate erlangen. In dem besondern Fall mit dem Wasserdampf, hat die Endgleichung vom zweiten Grade, die zu lösen ist, zwei Wurzeln von solcher Form, daß die Spannkraft nicht bis in's Unendliche wachsen kann; und man kann ihnen diese Form nicht nehmen, als wenn man in den Beobachtungen ungeheure, mit deren Gesamtheit durchaus unverträgliche Fehler voraussetzt. Sehr wahrscheinlich, wenn nicht völlig gewiss, wird daher die

zu verschaffen, verfuhr ich wie die Astronomen, wenn sie unvollkommene Tafeln zu berichtigen haben. Zunächst interpolirte ich local und durch bloße Proportionaltheile die diesen Punkten benachbartesten Beobachtungen. Mit diesen genäherten Angaben erhielt ich eine erste Bestimmung der Constanten, welche sich der Gesamtheit der Beobachtungen schon sehr gut anschloß. Durch Versetzung der so erhaltenen approximativten Formeln auf die vier bezeichneten Punkte, reducirte ich nun streng die benachbarten, oberhalb wie unterhalb liegenden Beobachtungen, wie man sich in der Astronomie der schon construirten Tafeln bedient, um Beobachtungen auf das Solstitium und Aequinoctium zu reduciren, die diesen Punkten vorhergehen oder nachfolgen.

Die Beobachtungen von Hrn. Gay-Lussac zwischen  $-20^{\circ}$  und  $+100^{\circ}$  C. bilden eine sehr schätzbare und noch nicht bekannt gemachte Reihe, die derselbe mir gütig mittheilte.

Folgerung, zu der sie führen, die nämlich: dass die Spannkraft des Wasserdampfs *beobachtet, wie wir es thun*, in einem verschlossenen Raum, in Berührung mit flüssigem Wasser, nicht unendlich wächst, sondern fortwährend einer Gränze entgegengeht, welche die bisherigen Versuche auf 1200 Atmosphären festsetzen. Es ist sehr zu wünschen, dass die Anstrengungen der Physiker sich vereinigen, um diesen so wichtigen Punkt zu bewahrheiten.

Ich nehme überdiess an, wie es nöthig ist, dass die beiden Gruppen von Versuchen mit selbst regulirten Thermometern angestellt sind, d. h. mit solchen, die  $100^{\circ}$  in destillirtem Wasser zeigen, welches unter dem Druck von 760 Millimetern Quecksilber von der Temperatur des schmelzenden Eises siedet. Dies sind meine einzigen Angaben für das ganze Intervall von 240 Graden, welche die bisherigen Versuche umfassen. Sie lassen demnach an jedem der beiden Enden dieses Intervalls einen partiellen Bogen von  $60^{\circ}$ , und in der Mitte einen von  $120^{\circ}$ , welche alle durch keine Beobachtung festgesetzt sind. Mittelst der so bestimmten Constanten giebt die Formel indefs alle dazwischen liegenden Spannkräfte mit einer eben so grossen Genauigkeit, als die Beobachtungen. Die fast unvermeidlichen Fehler, welche man darin antrifft, scheinen sichtlich von den mit der unteren Beobachtung verbundenen Schwierigkeiten herzurühren, wo ein Centesimalgrad einem Unterschied von 0,06 Millimetern entspricht; und sie sind von der Art, dass sie vollständig verschwinden, wenn man die Formel, statt sie dieser einzigen Beobachtung anzupassen, der Gesamtheit der in diesem delicateen Theil der Thermometerskale gemachten Beobachtungen anschmiegt. Die grösste dieser Abweichungen steigt übrigens nur auf  $1^{\circ}$ , welche, in der Temperatur, wo sie vorhanden ist, einem Viertel-Millimeter entspricht. Ist man aber einmal aus diesen schwierigen Versuchen heraus, z. B. bei  $+10^{\circ}$  angelangt, so zeigen sämmtliche Beobachtungen, sowohl die unter

Null von Hrn. Gay-Lussac, als auch die über diesem Punkt von den Hrn. Taylor, Dulong und Arago nur zufällige Abweichungen, deren Gröſſe meistens nur einige Hundertel eines Grades, ein einziges Mal nur  $0^{\circ}6$  beträgt. Die letztere Abweichung fällt jedoch auf die erste Beobachtung der Hrn. Dulong und Arago, welche wahrscheinlich einen kleinen Fehler enthält; denn sie wichen in der gleichen und selbst etwas grösſeren Gränzen aus allen partiellen Interpolationen, mit denen ich sie umfassen wollte.

Ich sagte vorhin, daß in dem Ausdruck für die Spannkraft die Temperatur dieselbe Rolle spielt, wie die Zeit in den Variationen der fortgepflanzten Wärme. So wie in diesen nämlich die Zeit zunimmt und sich von der anfänglichen Epoche entfernt, verschwinden successiv die Exponentialgröſſen, welche die fortgepflanzte Temperatur ausdrücken, bis endlich nur eine von ihnen zurückbleibt, welche den stabilen und definitiven Fortpflanzungszustand ausdrückt. Ebenso ist in dem Ausdruck für die Spannkraft des Wasserdampfs, oder vielmehr für den Logarithmen dieser Kraft, die eine der beiden Exponentialgröſſen, welche seinen variablen Theil zusammensetzen, nur merklich in sehr niedern Temperaturen und sie nimmt rasch ab in dem Maafse, als sich der Dampf unter dem Einfluß einer stärkeren Wärme bildet. Bei  $-20^{\circ}$  C. z. B. erzeugt diese Exponentialgröſſe beinah  $\frac{1}{10}$  des gesamten Resultats der beiden variablen Glieder, bei  $+100^{\circ}$  C. nur  $\frac{1}{173}$ , und bei  $+220^{\circ}$  C. sogar nur  $\frac{1}{3337}$ . Deshalb ohne Zweifel schienen die Spannkräfte für die höheren Temperaturen sich bisher leichter als die andern in die angewandten Interpolationsformeln zu fügen.

[Hr. Biot verspricht, der Akademie bald die Abhandlung mit allen Details seiner Arbeit vorzulegen. Er wird die Rechnung auch auf die von Hrn. Gay-Lussac beobachteten Spannkräfte des Aether- und des Al-

koholdamps anwenden, um zu zeigen, dass auch diese sich analytischen Formeln gleicher Art anfügen.] — (L'Institut. No. 26. p. 222.).

**XI. Künstlich krystallisiertes Schwefelblei; von Hrn. Becquerel.**

Man weiss, dass Schwefelblei oder Bleiglanz, wegen seiner Flüchtigkeit, mittelst Sublimation in Würfeln oder Octaëdern krystallisiert erhalten werden kann. Daraus hat man geschlossen, diese Substanz sey in den Gängen auf feurigem Wege entstanden. Indes, da es gegenwärtig erwiesen scheint, dass diese zuweilen neptunischen Ursprungs sind, so kann man nicht zweifeln, dass nicht auch die Bleiglanze auf gleiche Weise gebildet worden seyen. Was diese Vermuthung noch zu bestätigen scheint, ist der Umstand, dass man diese Substanz in allen Formationen antrifft, selbst in secundären des jüngsten Alters, deren wässriger Ursprung wohl erwiesen ist. Da die Chemie den Bleiglanz noch nicht krystallisiert zu erzeugen vermochte, so versuchte ich, ob man nicht durch Anwendung einer elektro-chemischen Methode dahin gelangen werde. Der Erfolg hat meinen Erwartungen entsprochen; doch will ich damit nicht behaupten, dass die Natur einen ähnlichen Prozess anwende; allein der, welchen ich kennen lehren will, wird wenigstens zeigen, dass man mit Hülfe einer Flüssigkeit und zweier Substanzen, in zweckmässiger Anordnung, damit aus ihrer gegenseitigen Einwirkung ein elektrischer Strom erfolge, Bleiglanzkrystalle erhalten kann, die denen in Gängen vorkommenden ähnlich sind <sup>1)</sup>.

1) Daraus folgt zugleich, wie wenig begründet der Schluss ist, dass, weil einiger Bleiglanz in der Natur vielleicht auf nassen Wege gebildet worden, ein jeder auf diesem Wege entstanden

Man nehme eine Röhre, 1 Decimeter lang, 5 bis 6 Millimeter weit und unten geschlossen, schütte auf den Boden derselben eine 2 bis 3 Centimeter hohe Schicht Schwefelquecksilber. Auf diese gieße man eine Lösung von Chlormagnium, und stecke in dieselbe, bis zum Boden der Röhre hinab, einen Streifen Blei. Dann verschließe man den Apparat hermetisch und lasse ihn stehen. Nach vier bis sechs Wochen beginnt an den Wänden der Röhre, über dem Schwefelquecksilber ein grauer metallisch glänzender Niederschlag in einer sehr dünnen Schicht, welche nicht vom Glase abzulösen ist, und sich nach und nach mit andern Kräställchen bedeckt. Diese Kräställchen, mit einer Lupe oder einem Mikroskop betrachtet, erweisen sich als Tetraeder, von gleichem Ansehen wie der Bleiglanz. So wie man die Röhre öffnet, entwickelt sich ein Gas, von dem Geruch der Verbindungen des Schwefels mit Chlor und mit Wasserstoff (?). Prüft man einige Zeit hernach die Flüssigkeiten mit einer Säure, so entwickelt sich schweflige Säure. Der untere Theil des Bleistreifens ist in Folge der Verbindung des Bleis mit dem Quecksilber brüchig geworden.

Nichts ist leichter als die Erklärung aller dieser Resultate. Wenn Blei mit dem Chlorid eines Alkalis oder einer Erde, z. B. mit Chlormagnium in Berührung kommt, so bildet sich ein Doppelchlorid; Magnesium wird in Folge dieser Reaction momentan frei, das Blei elektro-negativ, die Lösung elektro-positiv. Das erstere zieht das Quecksilber des Sulfurs an, während der Schwefel, das elektro-negative Element, sich zum Doppelchlorid begiebt, durch Vermittlung der unendlich dünnen, am Glase haftenden Schicht der Flüssigkeit, welche Schicht, wie ich neuerlich gezeigt habe, besondere Eigenschaften besitzt. Ein Theil des Schwefels verbindet sich mit dem Blei des

seyn müsse. — Die Krästallform des von Hrn. Becquerel erhaltenen Bleiglanzes spräche eher dagegen als dafür.

P.

Doppelchlorids, und bildet dadurch das krystallisirende Schwefelblei; der andere Theil verbindet sich dagegen mit dem Chlormagnitum (?) und dem Chlor, welches mit dem Blei verbunden war. Daraus entsteht ein Sulfochlorid von Magnitum (?).

Dauert der Prozess mehre Monate lang, so nimmt die Flüssigkeit, in der Nähe des Schwefelquecksilbers, eine röthliche Farbe an, welche die des Chlorschwefels ist. In der Lösung findet sich mittelst zweckmäfsiger Reagenzien keine Spur von Blei, was beweist, dass dies Metall gänzlich vom Schwefel gefällt worden ist. Die Krystallisation des Schwefelbleis kann nur der Langsamkeit, mit welcher die Bildung dieser Verbindungen geschieht, zugeschrieben werden.

Das künstliche Schwefelblei krystallisiert in regelmäfsigen Tetraëdern, während die natürlichen Krystalle dieser Substanz, Würfel und Octaëder, oder Combinationen aus diesen beiden Gestalten darstellen. Da indefs das regelmäfsige Tetraëder auch in dasselbe Krystalsystem gehört, so widersprechen diese beide Producte den Krystallisationsgesetzen nicht.

Ich sagte, dass die innern Wände der Röhre, auf welche sich das Schwefelblei in ungemein dünnen Schichten absetzt, einen gewissen Einfluss auf die Bildung desselben ausübten. Dieser Einfluss ist wahrscheinlich dem analog, welchen ich bei dem Versuch angegeben habe, wo Kobaltoxyd in einem Glasrohr von kleinem Durchmesser mittelst Chromchlorür und Wasser reducirt ward. Die dünne am Glase haftende Schicht der Flüssigkeit begünstigt die Circulation des elektrischen Fluidums. Das Antimon, einem gleichen Verfahren wie das Blei unterworfen, giebt Lamellen und kleine Krystalle, deren Natur ich noch nicht bestimmen konnte, welche aber, allem Anschein nach, Schwefelantimon sind. Dasselbe gilt vom Zink und Eisen, wobei indefs die Apparate sehr langsam wirken. (*Ann. de chim. et de phys.* T. 53. p. 105.)